

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>C11D 17/00, 3/22</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/54283</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. Dezember 1998 (03.12.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03040		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Mai 1998 (22.05.98)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 22 832.1 30. Mai 1997 (30.05.97) DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WITT, Sandra [DE/DE]; Ludwig-Wolker-Strasse 25, D-40764 Langenfeld (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Wartburgplatz 12, D-50733 Köln (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE). BLASEY, Gerhard [DE/DE]; Fürstenbergerstrasse 21, D-40599 Düsseldorf (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE).			

**(54) Title:** DETERGENT SHAPED BODY WITH ENHANCED DISSOLVING PROPERTIES**(54) Bezeichnung:** WASCHMITTELFORMKÖRPER MIT VERBESSERTEM AUFLÖSEEIGENSCHAFTEN**(57) Abstract**

Disintegration problems of detergent and cleaning agent shaped bodies containing an effervescent agent can be solved by additionally applying a water-insoluble disintegration adjuvant which is capable of swelling to said shaped bodies. The shaped bodies consist of a densified particle-shaped detergent and cleaning agent composition and contain 1–10 wt. % of a water-insoluble disintegration adjuvant which is capable of swelling, in addition to 3–60 wt. % of a gas-generating effervescent system.

**(57) Zusammenfassung**

Desintegrationsprobleme eines brausemittelhaltigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers können dadurch umgangen werden, daß zusätzlich zum Sprudelsystem ein quellfähiges, wasserunlösliches Desintegrationshilfsmittel in den Formmkörper eingebracht wird, wobei die Formkörper aus einer verdichteten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung bestehen und 1 bis 10 Gew.-% eines quellfähigen, wasserunlöslichen Desintegrationshilfsmittels sowie 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystems enthalten.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

## „Waschmittelformkörper mit verbesserten Auflöseeigenschaften“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung Waschmittel-formkörper wie beispielsweise Waschmitteltabletten, Geschirrspülmittel-tabletten, Flecken-salztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desinte-

gration des Formkörpers in der wässrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang.

Das Problem der zu langen Zerfallszeiten von hochverdichteten Formkörpern ist insbesondere aus der Pharmazie bekannt, wo seit langem bestimmte Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, eingesetzt werden, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt „*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*“ (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

„*Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis*“ (5. Auflage, 1991, S. 942) teilt die Zerfallsbeschleuniger bzw. Sprengmittel dabei nach ihrem Wirkungsmechanismus in unterschiedliche Substanzklassen ein, wobei die wichtigsten Zerfallsmechanismen der Quellungsmechanismus („swelling“), der Verformungsmechanismus („deformation“), der Dohltmechanismus („wicking“), der Abstoßungsmechanismus („repulsion“) sowie die Entwicklung von Gasblasen bei Kontakt mit Wasser (Brausetabletten) sind. Beim Quellungsmechanismus quellen die Partikel durch das hinzutretende Wasser auf und vergrößern ihr Volumen. Dadurch verursacht treten lokale Spannungen auf, die sich über die gesamte Tablette hinweg ausdehnen und so zum Zerfall der verdichteten Struktur führen. Der Verformungsmechanismus unterscheidet sich vom Quellungsmechanismus dadurch, daß die aufquellenden Partikel vorher durch die Kompression bei der Tablettierung verdichtet wurden und nun bei Wasserzutritt wieder ihre ursprüngliche Größe erreichen. Beim Dohltmechanismus wird Wasser durch den Zerfallsbeschleuniger in das Formkörperinnere hineingesaugt und lockert dabei die Bindungskräfte zwischen den Partikeln, was ebenfalls zum Zerfall des Formkörpers führt. Der Abstoßungsmechanismus unterscheidet sich hiervon zusätzlich dadurch, daß die durch das in die Poren hineingesaugte Wasser freigesetzten Partikel sich gegenseitig durch sich ergebende elektrische Kräfte abstoßen. Ein grundsätzlich anderer Mechanismus liegt den „Brausetabletten“ zugrunde, die Wirkstoffe oder Wirkstoffsysteme enthalten, die bei Berührung mit Wasser gasförmige Stoffe freisetzen, welche den Formkörper zerbersten lassen. Zusätzlich ist noch

der Einsatz von Hydrophilierungsmitteln, die für die bessere Benetzung der Komprimatpartikel in Wasser und damit für einen schnelleren Zerfall sorgen, bekannt.

Während sich Substanzen, die nach den beiden letztgenannten Mechanismen wirken, leicht von jeweilig anderen Zerfallsmechanismen abgrenzen lassen, sind die Effekte, die dem Quellungs- und Verformungsmechanismus sowie dem Docht- und Abstoßungsmechanismus zugrunde liegen, nicht immer eindeutig voneinander zu trennen, weshalb aus praktischen Gründen eine Einteilung in Hydrophilierungsmittel, gasfreisetzende Systeme und quellende Sprengmittel sinnvoller ist.

Der Einsatz dieser unterschiedlichen Sprengmittel allein oder in Kombination miteinander ist aus pharmazeutischen Anwendungen wohlbekannt. So offenbart die **EP-B-0 396 335** (Becham Group PLC) Kautabletten, die neben 1 bis 30 Gew.-% eines Sprudelsystems aus 0,5 bis 20 Gew.-% Citronen-, Wein-, Adipin-, Fumar- oder Maleinsäure und 0,5 bis 30 Gew.-% Na-, K- oder Ca-(Hydrogen)carbonat oder Na-Glycincarbonat zusätzlich noch 5 bis 30 Gew.-% eines Desintegrationsmittels wie (modifizierte) Cellulose, Polyvinylpyrrolidon oder Stärkeglycolat enthalten. Der Vorteil dieser Kautabletten liegt nach den Angaben der Schrift in einer für den Patienten angenehmeren Applikation und einem angenehmeren Gefühl während der Einnahme.

Kombinationen von Brausegranulaten und quellenden Sprengmitteln sind auch aus der **JP 06 024 959** (BAYER YAKUHIN KK, Derwent Abstract) bekannt. Sie beschreibt pharmazeutische Zusammensetzungen in Tablettenform, wobei die Wirkstoffe mit einem Desintegrator (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylkohol, Polivinylpyrrolidon) vermischt sind und teilweise mit Sprengmitteln, die ein quellendes, gelbildendes Polymer (Natriumalginat, Carrageenan, Polyethylenoxid) sowie ein CO<sub>2</sub>-generierendes Sprudelsystem enthalten, bedeckt werden. Diese Tabletten werden trotz des Einsatzes zweier Desintegrationssysteme als Wirkstoffträger mit verzögerter Freisetzung ausgelobt.

Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Ver-

besserung der Zerfallseigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, beispielsweise an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, steigt. Zusätzlich kann der Einsatz der Zerfallshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern zu spezifischen Problemen führen, die Arzneimitteln völlig unbekannt sind.

So führt beispielsweise der Einsatz eines Sprudelsystems in Waschmittetabletten nicht zur gewünschten schnellen Desintegration, vielmehr setzt der von herkömmlichen Brausetabletten bekannte Sprudel- und Zerfallseffekt zunächst ein, kommt aber bereits nach kurzer Zeit wieder zum Stillstand, und die Tablette wird danach nicht weiter zersetzt. Offenbar bildet sich aus den genannten Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen nach kurzer Zeit eine wasserundurchlässige Schicht, die das Eindringen des Wassers in die Tablette und somit deren Zerfall unterbindet.

Demzufolge beschreibt beispielsweise die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 466 484** (Unilever) Tabletten aus verdichtetem teilchenförmigen Waschmittel, die neben Tensid(en) und Builder(n) gegebenenfalls weitere Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, wobei im Falle eines Gehaltes an Bindern/Desintegrationsmitteln quellende Mittel bevorzugt sind.

Wasch- und Reinigungsmittel-Brausetabletten werden in der **DE 35 35 516** (Bucher) beschrieben. Diese Tabletten enthalten 2 bis 6 Gew.-% eines Tensids, 40 bis 60 Gew.-% Hydrogencarbonat, 33 bis 53 Gew.-% einer festen organischen Säure (insbesondere eine 2:3-Mischung aus Citronen- und Weinsäure), 1,5 bis 2,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon sowie zusätzlich kolloidales Siliciumdioxid. Diese Tabletten stellen allerdings keine Textilwaschmittel dar, sondern weisen als bevorzugte Anwendungsgebiete die Scheibenwaschanlage von Kraftfahrzeugen bzw. die Bodenwischpflege auf.

Beim Einsatz herkömmlicher quellender Desintegrationsmittel wie Stärke und Cellulose bzw. ihre Derivate oder Polymere wie Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylalkohol in Textilwaschmitteln werden Tabletten erhalten, die in Wasser mehr oder weniger schnell zerfallen; doch führen solche Sprengmittel in den zur schnellen Desintegration erforderlichen Größenordnungen zu einer Rückstandsproblematik auf der behandelten Wäsche.

Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, einen brausemittelhaltigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, der einerseits in der Anwendungsflotte rasch zerfällt und andererseits keine Probleme hinsichtlich der Rückstandsbildung auf Textilien verursacht.

Es wurde nun gefunden, daß die Desintegrationsprobleme eines brausemittelhaltigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers dadurch umgangen werden können, daß zusätzlich zum Sprudelsystem ein quellfähiges, wasserunlösliches Desintegrations-hilfsmittel in den Formkörper eingebracht wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend Tensid(e), Builder sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, wobei der Formkörper weiterhin

- a) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer quellfähiger, wasserunlöslicher Desintegrationshilfsmittel und
- b) 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystems  
enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Gehalte der Mittel an a) bzw. b) nachfolgend kurz als „Komponente a)“ bzw. „Komponente b)“ bezeichnet. Dabei ist der Begriff

„Komponente“ in diesem Zusammenhang als reine Sprachkonstruktion zu verstehen. Insbesondere das Sprudelsystem b) kann aus mehreren Verbindungen bestehen, die nicht zwingend in Form eines einzigen Compounds vorliegen müssen. Vielmehr wird der Gesamtgehalt an den betreffenden Verbindungen, die auch in völlig verschiedenen einzelnen Rohstoffen oder Compounds vorliegen können, rechnerisch ermittelt und als „Komponente b)“ bezeichnet. Ebenso müssen die quellfähigen, wasserunlöslichen Desintegrationshilfsmittel nicht zwingend in Form eines einzigen Compounds vorliegen. Auch hier können gegebenenfalls mehrere Desintegrationshilfsmittel der genannten Art in den unterschiedlichsten einzelnen Rohstoffen und/oder Compounds vorliegen, die rechnerisch zur „Komponente a)“ zusammengefaßt werden.

Als quellfähige, wasserunlösliche Desintegrationshilfsmittel {Komponente a)} finden vor allem polymere Substanzen mit Molmassen zwischen einigen zehn- und hunderttausend  $\text{gmol}^{-1}$  Verwendung. Neben synthetischen Polymeren wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol kommen als Komponente a) insbesondere natürliche sowie chemisch modifizierte Biopolymere in Betracht, die beispielsweise aus der Gruppe der Alginate, der Stärken und Cellulosen ausgewählt sein können. Vorzugsweise ist die Komponente a) ausgewählt aus den natürlichen und synthetischen Polysacchariden und ihren Derivaten.

In diese Gruppen fallen beispielsweise die reinen Polysaccharide Stärke und Cellulose, aber auch die Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen bzw. Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Polysaccharid-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethyl-cellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen, in die Gruppe der Stärkederivate gehört beispielsweise die Carboxymethylstärke (CMS).

Selbstverständlich kann als quellfähiges, wasserlösliches Desintegrationshilfsmittel auch mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese Cellulose weist Primärteilchengrößen von

ca. 5  $\mu\text{m}$  auf und kann beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu\text{m}$  kompaktiert werden. Solche Kompaktate sind stabil und lassen sich mit anderen Stoffen abmischen, ohne dabei in die Primärteilchen zu zerfallen.

Die quellfähigen, wasserlöslichen Desintegrationshilfsmittel können dabei nicht nur in feinteiliger Pulverform eingesetzt werden, sondern auch durch einen Sprühtrocknungs-, Granulier-, Agglomerier-, Kompaktier-, Pelletier- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt werden. Zu diesen "granulierten" Desintegrationshilfsmitteln zählen nicht nur Sprengmittel in granularer, sondern beispielsweise auch solche in cogranulierter oder auf andere Weise verdichteter Form.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Komponente a) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, einer Cellulose oder eines Cellulosederivates eingesetzt.

Das gasentwickelnde Brausesystem {Komponente b)} kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das bereits oben erwähnte Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Komponenten b) bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate

eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogen-carbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Komponente b) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalosalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel in der Komponente b) ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise zusätzlich weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Tenside, Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, optischen Aufheller,

Schauminhibitoren, Parfüme und Farbstoffe. Diese Stoffe werden nachfolgend näher beschrieben.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearin- säure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

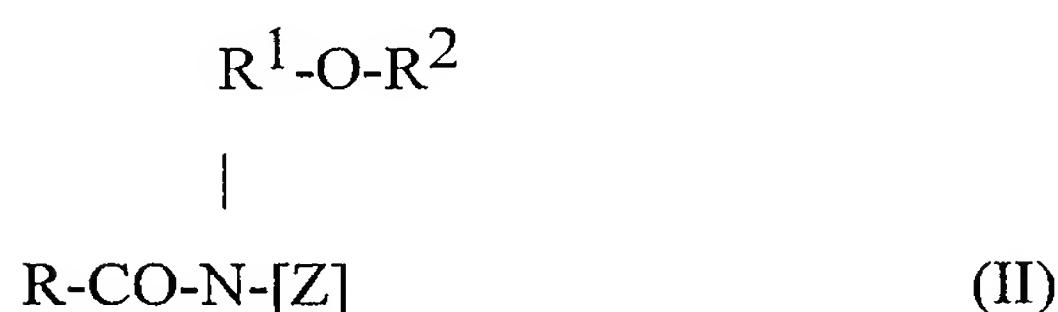
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20

nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übergetrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Diese

Salze werden aufgrund ihrer Gerüststoffeigenschaften eingesetzt und sind nicht als Bestandteil des Brausesystems zu betrachten, zumal die Salze nicht geeignet sind, beispielsweise aus Hydrogencarbonaten Kohlendioxid freizusetzen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäure-anhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch

Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Schauminhibitoren, die Bestandteil der Komponente b) sein können, oder alleine als Komponente b) Verwendung finden, kommen beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft in Betracht, die einen hohen Anteil an C<sub>18-24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidische Schauminhibitoren sind z.B. Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, beispielsweise solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzy-

matische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch Verpressen eines teilchenförmigen Wasch- und Reingungsmittels, umfassend Tensid(e), Builder sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, wobei das zu verpressende Wasch- und Reinigungsmittel weiterhin

- a) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer quellfähiger wasserunlöslicher Desintegrationshilfsmittel und

b) 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystems,

jeweils bezogen auf den entstehenden Formkörper, enthält, wobei die Komponenten a) bzw. b) sowohl mit anderen Inhaltsstoffen des Wasch- und Reinigungsmittels compoundiert als auch separat zugemischt sein können.

Das zu verpressende teilchenförmige Vorgemisch kann als reines Pulvergemisch, in dem die Komponenten a) und b) enthalten sind, vorliegen. Es ist aber bevorzugt, daß einzelne Rohstoffe in vorbehandelter, insbesondere vorverdichteter Form in das Vorgemisch eingebracht werden. Insbesondere die Desintegrationshilfsmittel werden dabei vorzugsweise in Form von Granulaten, Pellets, Kompaktaten oder Extrudaten in das Vorgemisch eingebracht. Gleiches gilt auch für bestimmte weitere Inhaltsstoffe wie Tenside, die in Form von vorteilhafterweise builderhaltigen Partikeln in das Vorgemisch eingebracht werden, welche durch Sprüh-trocknung, Granulation, Pelletierung, Kompaktierung oder Extrusion erhalten werden können.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung bei Temperaturen unterhalb von 30°C und Preßkräften unterhalb von 15 N/cm<sup>2</sup> verpreßt. Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel „Tablettierung: Stand der Technik“, SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zy-

linderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem „Riegel“ an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des „riegelförmigen“ Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsam lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung („coating“) einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper, weisen durch den Gehalt an wasserunlöslichem, quellfähigem Desintegrationshilfsmittel und Brausesystem {Komponenten a) und b)} hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Dies kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Waschtemperatur maximal 40 °C) getestet werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird. Die Lösezeiten der Formkörper in der Waschmaschine betragen vorzugsweise weniger als 8 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung beansprucht ein Waschverfahren, bei dem der Formkörper -gegebenenfalls mit Dosierhilfe- direkt auf die Wäsche gelegt wird, die sich in der Trommel einer Haushaltswaschmaschine befindet. Hierbei kann der Formkörper vorteilhafterweise direkt, d.h. ohne zusätzliche Dosierhilfe zur Wäsche gegeben werden; der Einsatz bekannter Dosierhilfen wie Beutel, Säckchen, Kunststoffbehältnisse oder ähnliches ist aber ebenfalls problemlos möglich.

### B e i s p i e l e

Durch Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung wurden die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 1 und 2 sowie die Vergleichsbeispiele 3 und 4 hergestellt, die eine Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 aufwiesen.

Die Vergleichsbeispiele enthielten dabei entweder keine Komponente a) (Beispiel 3) oder keine Komponente b) (Beispiel 4), wobei geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Gerüststoff eingesetzt wurden.

**Tabelle 1:** Wasch- und Reinigungsmittelformkörper [Gew.-%]:

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper	1	2	3	4
$\text{C}_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonat	11,4	10,0	10,6	10,0
$\text{C}_{12-18}$ -Fettalkoholsulfat	-	6,6	2,4	6,8
$\text{C}_{12-18}$ -Fettalkohol mit 7 EO	5,8	-	4,8	6,2
Seife	0,7	2,1	1,6	1,8
Natriumtripolyphosphat	-	23,5	-	-
Zeolith 4A (bezogen auf wasserfreie Substanz)	18,5	3,5	20,0	20,0
Natriumperborat	18,2	-	18,6	18,6
Natriumpercarbonat	-	23,0	-	-
Tetraacetylethylendiamin (TAED)	6,4	3,4	5,8	5,8
Cellulose {Komponente a)}	3,4	4,0	-	6,0
Citronensäure {Bestandteil der Komponente b)}*	3,2	3,5	3,5	-

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> {Bestandteil der Komponente b)}*	8,6	-	8,1	6,3
NaHCO <sub>3</sub> {Bestandteil der Komponente b)}*	6,4	7,0	6,8	-
amorphes Natriumsilikat	3,3	2,1	3,0	3,4
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	2,7	2,5	2,5	2,6
Enzyme	2,3	4,0	2,7	2,7
Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2
Polyethylenglycol (Molmasse ca. 4000 g/mol)	-	0,5	-	-
Salze / Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

\*) separat zugemischt

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

Für den Einspültest wurden 3 Tabletten á 40g in die Einspülkammer der betreffenden Waschmaschine gelegt. Nach dem Einspülvorgang wird der Rückstand in der Kammer getrocknet und ausgewogen.

Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 2:

**Tabelle 2:** Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4
Tablettenhärte	33 N	25 N	30-35 N	30-35 N
Tablettenzerfall	5-10 sec	5-10 sec	> 5 min	3 min
Rückstand	-	-	34 g	12 g

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend Tensid(e), Builder sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper weiterhin
  - a) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer quellfähiger, wasserunlöslicher Desintegrationshilfsmittel und
  - b) 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystemsenthält.
2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ausgewählt ist aus den natürlichen und synthetischen Polysacchariden und ihren Derivaten.
3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen, besteht.
4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, einer Cellulose oder eines Cellulosederivates eingesetzt werden.
5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15

Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt werden.

6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Acidifizierungsmittel in der Komponente b) ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch Verpressen eines teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittels, umfassend Tensid(e), Builder sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Wasch- und Reinigungsmittel weiterhin
  - a) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer quellfähiger, wasserunlöslicher Desintegrationshilfsmittel und
  - b) 3 bis 60 Gew.-% eines gasentwickelnden Brausesystems, jeweils bezogen auf den entstehenden Formkörper, enthält, wobei die Komponenten a) bzw. b) sowohl mit anderen Inhaltsstoffen des Wasch- und Reinigungsmittels compoundiert als auch separat zugemischt sein können.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung bei Temperaturen unterhalb von 30°C und Preßkräften unterhalb von 15 N/cm<sup>2</sup> verpreßt wird.

9. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.
10. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper direkt mit der Wäsche in die Trommel einer Haushaltswaschmaschine eingebracht wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/03040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D17/00 C11D3/22

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>°</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 00 936 A (WEBER RUDOLF DIPL ING) 18 July 1996 see page 3, line 39 - page 4, line 2; claims; examples ---	1-7, 9
X	GB 741 637 A (PAGANI) 7 December 1955 see the whole document ---	1-6
A	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13 October 1992 see claims; examples ---	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>°</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 September 1998

28/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No  
PCT/EP 98/03040

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9307 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 93-059066 XP002077464 &amp; ZA 9 106 767 A (FLORCZAK B M) , 30 September 1992 see abstract</p> <p>-----</p>	1,3,5,6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19500936	A	18-07-1996		NONE
GB 741637	A	CH	313947 A	
		FR	1082545 A	30-12-1954
CA 2040307	A	13-10-1992		NONE

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/03040

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 C11D17/00 C11D3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 00 936 A (WEBER RUDOLF DIPL ING) 18. Juli 1996 siehe Seite 3, Zeile 39 – Seite 4, Zeile 2; Ansprüche; Beispiele ---	1-7, 9
X	GB 741 637 A (PAGANI) 7. Dezember 1955 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	CA 2 040 307 A (JORIKI INC) 13. Oktober 1992 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. September 1998

28/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03040

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9307 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 93-059066 XP002077464 & ZA 9 106 767 A (FLORCZAK B M) , 30. September 1992 siehe Zusammenfassung -----	1,3,5,6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19500936 A	18-07-1996	KEINE	
GB 741637 A		CH 313947 A FR 1082545 A	30-12-1954
CA 2040307 A	13-10-1992	KEINE	